

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

10864 U.S. PRO
09/640803
08/18/00

Applicant(s): KUBO, Toshiaki

Application No.:

Group:

Filed: August 18, 2000

Examiner:

For: THERMALLY PROCESSED IMAGE FORMING MATERIAL

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

August 18, 2000
2870-0143P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	H11-233911	08/20/99

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

MARC S. WEINER

Reg. No. 32,181

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

#32,881

Attachment
(703) 205-8000
/dpt

KUBO, Toshiaki
August 18, 2000
BS1413

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

703-205-8000
2870-0143P
10f1

10664 U.S. PTO
09/640803



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第233911号

出 願 人

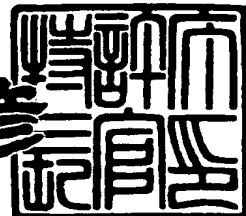
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3020403

【書類名】 特許願

【整理番号】 99277J

【提出日】 平成11年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

 【氏名】 久保 利昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095843

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 釜田 淳爾

 【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048046

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の片面にのみ画像形成層を有する熱現像画像記録材料において、前記片面の最外層に含まれるバインダーがその反対面の最外層に含まれるバインダーと異なることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 2】 前記片面の最外層に含まれるバインダーの単量体組成と、前記反対面の最外層に含まれるバインダーの単量体組成が互いに 75 重量%以上共通しないことを特徴とする請求項 1 の熱現像画像記録材料。

【請求項 3】 前記片面の最外層に含まれるバインダーの I/O 値の、前記反対面の最外層に含まれるバインダーの I/O 値に対する比が、0.1 以上 0.90 以下または 1.10 以上 10 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 の熱現像画像記録材料。

【請求項 4】 前記反対面の最外層に含まれるバインダーの軟化点が 100℃ 以上 250℃ 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項 5】 前記反対面の最外層に含まれるバインダーの軟化点が該バインダーのガラス転移温度より 30℃ 以上高いことを特徴とする、請求項 4 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 6】 前記片面の最外層に含まれるバインダーのビッカース硬度の、前記反対面の最外層に含まれるバインダーのビッカース硬度に対する比が、0.1 以上 0.95 以下または 1.05 以上 10 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項 7】 前記片面または前記反対面の最外層に含まれる全バインダーの 50 重量%以上がポリマーラテックスであることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 8】 前記片面または前記反対面の最外層が含フッ素界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 9】 前記片面または前記反対面の最外層が滑り剤を含むことを特徴と

する、請求項 7 または 8 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 1 0】 前記画像形成層が有機銀塩と還元剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、製品形態において互いに接着しにくい熱現像画像記録材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、印刷分野においては環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、従来のような現像、定着、水洗といった工程を経ることの無い記録材料が求められている。

熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料が、例えば米国特許第3152904号明細書、3457075号及びD.モーガン (Morgan) とB.シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V.ウォールワース (Walworth)、A.シェップ (Shepp) 編集、第2項、1969年に開示されている。熱現像画像記録材料は、モノシートでかつ、熱処理のみで画像が形成されると言う利点があるため各分野で応用が期待されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、印刷用途に使用した場合、熱現像方式を用いた画像記録材料は 80～150℃で熱現像されることが多いため、従来の写真感光材料の様にバインダーにゼラチンを使用すると、ゼラチンの収縮により寸度が大きく変化するという問題が生じる。このような寸法変化の問題は、加熱により収縮しないポリマーバインダーを使用することにより実用上問題ではなくなったが、例えばロール状やシート状の製品形態で高温下 (たとえば30℃以上) に放置したときに最外層同士が接着するという問題を生じている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、上記の従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち本発明は、製品形態において互いに接着しにくい熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、両面の最外層に使用するバインダーを規定することによって、互いに接着しにくい熱現像画像記録材料を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、支持体上の片面にのみ画像形成層を有する熱現像画像記録材料において、前記片面の最外層に含まれるバインダーがその反対面の最外層に含まれるバインダーと異なることを特徴とする熱現像画像記録材料を提供する。

【0 0 0 6】

本発明の熱現像画像記録材料の好ましい態様として、前記片面の最外層に含まれるバインダーの単量体組成と、前記反対面の最外層に含まれるバインダーの単量体組成が互いに 7 5 重量%以上共通しない態様；前記片面の最外層に含まれるバインダーのI/O値の、前記反対面の最外層に含まれるバインダーのI/O値に対する比が、0.1以上0.90以下または1.10以上10以下である態様；前記反対面の最外層に含まれるバインダーの軟化点が100℃以上250℃以下である態様；前記反対面の最外層に含まれるバインダーの軟化点が該バインダーのガラス転移温度より30℃以上高い態様；前記片面の最外層に含まれるバインダーのビッカース硬度の、前記反対面の最外層に含まれるバインダーのビッカース硬度に対する比が、0.1以上0.95以下または1.05以上10以下である態様；前記片面または前記反対面の最外層に含まれる全バインダーの50重量%以上がポリマーラテックスである態様；前記片面または前記反対面の最外層が含フッ素界面活性剤を含む態様；前記片面または前記反対面の最外層が滑り剤を含む態様；前記画像形成層が有機銀塩と還元剤を含む態様を挙げることができる。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の熱現像画像記録材料について詳細に説明する。

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の片面にのみ画像形成層を有する熱現像画像記録材料である。以下では説明の便宜上、支持体の両面のうち、画像形成層が形成されている側を「画像形成面」と言い、その反対面を「バック面」と言う。

本発明の熱現像画像記録材料は、画像形成面の最外層に含まれるバインダーがバック面の最外層に含まれるバインダーとは異なることを特徴とするものである。すなわち、画像形成面の最外層のバインダーとバック面の最外層のバインダーとは、バインダーの種類や組成が異なることを特徴とする。

【0 0 0 8】

画像形成面やバック面の最外層に用いるバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂（例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなど）、ポリマーラテックスから任意のものを選択することができる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、酢酸酪酸セルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレン、ブタジエン-スチレンコポリマー及びポリマーラテックスが挙げられる。これらのバインダーは1種のみを単独で使用してもよいし、必要に応じて2種またはそれ以上を組合せて使用してもよい。

【0 0 0 9】

本発明の熱現像画像記録材料は、最外層の全バインダーの50重量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、70重量%以上がポリマーラテックスであることがより好ましい。

ここでいう「ポリマーラテックス」は、水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散されたものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、

あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散されたものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～500 00 nmが好ましく、5～1000 nm程度の範囲がより好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0010】

本発明で用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

最外層に用いるポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～120℃であることが好ましく、より好ましくは0℃～90℃程度である。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0011】

最外層に用いるポリマーラテックスに用いられるポリマー種も、上記の画像形成層のポリマーラテックスと同様である。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

最外層に用いるポリマーラテックスのポリマーは25℃、相対湿度（以下「RH」と略す）60%での平衡含水率が2重量%以下、より好ましくは1重量%以下のものであることが好ましい。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」などを参考にすることができる。

【0012】

最外層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなどを挙げる事ができる。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635, 46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)、ジュリマーET-410(以上日本純薬(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)、200, 103, 300, 500, 600(東洋紡(株)製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507, (以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げる事ができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0013】

最外層には必要に応じて全バインダーの30重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は最外層の全バインダーの15重量%以下が好ましい。

本発明では、画像形成面の最外層に用いられるバインダーとバック面の最外層に用いられるバインダーが異なっている。好ましいのは、2つのバインダーの単量体組成が互いに75重量%以上共通しない場合である。すなわち、単量体組成の25%以上は非共通の単量体であることが好ましい。また、以下に記載する複数の態様も好ましい。

【0014】

すなわち、バック面の最外層に用いられるバインダーのI/O値に対する画像形成面の最外層に用いられるバインダーのI/O値の比が、0.1以上0.90以下または1.10以上10以下であることが好ましい。より好ましくは、0.1以上0.85以下または1.20以上10以下である。

本明細書において「I/O値」とは、有機概念図に基づく無機性値を有機性値で割った値を示し、この値は「有機概念図－基礎と応用－，甲田善生著、三共出版発行（1984年）」に記載の方法によって求めることができる。

ここで、有機概念図とは、化合物の性質を、共有結合性を表わす無機性値とイオン結合性を表わす無機性値に分けて、すべての有機化合物を有機軸と無機軸と名づけた直交座標上の1点ずつに位置づけて示すものであり、これに基づく無機性値とは無機性、即ち種々の置換基の沸点への影響力の大小を、水酸基を基準に定め、直鎖アルコールの沸点曲線と直鎖パラフィンの沸点曲線との距離を炭素数5の付近でとると約100℃となるので、水酸基1個の影響力を数値で100と定めた値である。一方、有機性値とは、有機性の数値の大小は分子内のメチレン基を単位とし、そのメチレン基を代表する炭素原子の数で測ることができるとし、基本になる炭素数1個の数値は、直鎖化合物の炭素数5～10付近での炭素1個加わることによる沸点上昇の平均値20℃を取り、これを基準に20と定めた値である。この無機性値と有機性値は、グラフ上で1対1に対応するように定めてある。I/O値はこ

これらの値から算出したものである。

【0015】

また、本発明の熱現像画像記録材料においては、バック面の最外層に用いられるバインダーの軟化点が100℃以上250℃以下であることが好ましく、120℃以上250℃以下であることがより好ましい。ポリマーの軟化点とは、そのポリマーが容易に変形しはじめる温度のことである。その測定法には、環球法のほかに加熱ひずみを測定するマルテンス耐熱試験、ピカート試験、加熱ひずみ温度試験などがある。

また、バック面の最外層に用いられるバインダーの軟化点が該バインダーのガラス転移温度（ T_g ）より30℃以上高いことが好ましい。ポリマーの T_g は、ブランドラップらによる「ポリマーハンドブック」III-139頁からIII-179頁（1966年）（ワイリーアンドサンズ社版）に記載されており、コポリマーの T_g （°K）は下記の式で表される。

$$T_g(\text{コポリマー}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \dots + v_w T_{gw}$$

但し上式中 $v_1, v_2 \dots v_w$ はコポリマー中の単量体の重量分率を表し、 $T_{g1}, T_{g2} \dots T_{gw}$ はコポリマー中の各単量体のホモポリマーの T_g （°K）を表す。上式に従って計算された T_g には、±5℃の精度がある。

【0016】

本発明の熱現像画像記録材料においては、バック面の最外層に用いられるバインダーのビッカース硬度に対する、画像形成面の最外層に用いられるバインダーのビッカース硬度の比が0.1以上0.95以下または1.05以上10以下であることが好ましく、より好ましくは、0.1以上0.90以下または1.10以上10以下である。

本明細書で言うビッカース硬度はJIS Z 2251の微小硬さ試験法に則り測定することができる。具体的には対面角が136度のダイヤモンド正四角錐の圧子を用い、試験面に窪みをつけた時の荷重 F （Kg f）を、窪みの対角線長さ d （mm）から求めた表面積で除した商をいい、

$$\text{ビッカース硬度 (Hv)} = 1.8544F/d^2$$

（但し、 d は窪みの対角線長さの平均（mm）である。）で算出できる。なお、測定機種はJIS B 7734（微小硬さ試験機）に適合したものでなければなら

ない。本発明においてはH100VP（フィッシャースコープ製）を用いて、25℃相対湿度50%の環境で測定した値とする。各層とも、圧子を1 μ m押し込んだ時の硬度を、その層の硬度とした。

【0017】

本発明の熱現像画像記録材料は、界面活性剤として含フッ素界面活性剤を含むことが好ましい。含フッ素界面活性剤の添加層は特に制限されないが、画像形成面の最外層あるいはバック面の最外層などとするのが好ましい。これにより塗布面状が向上する。

含フッ素界面活性剤としては、炭素数4以上（通常15以下）のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリアル基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ベタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、）またはノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。

【0018】

これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号公報、英国特許第1,330,356号明細書、米国特許第4,335,201号明細書、同4,347,308号明細書、英国特許第1,417,915号明細書、特開昭55-149938号公報、同58-196544号公報、英国特許第1,439,402号明細書などに記載されている。

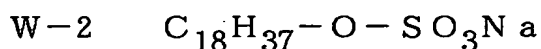
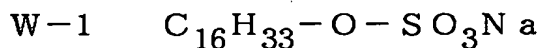
これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよく、その添加量は両面合計で0.001～0.1g/m²であることが好ましい。

【0019】

本発明の熱現像画像記録材料の最外層は、滑り剤を含むことが好ましい。本発明における滑り剤とは、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

滑り剤としては、特開平11-84573号公報の段落番号0061～0064、特願平11-1

06881号明細書の段落番号0049～0062に記載の化合物が挙げられる。好ましい滑り剤の具体例としては、セロゾール524（主成分カルナバワックス）、ポリロンA、393、H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロンG-110（主成分エチレンビスステアリン酸アマイド）、ハイミクロンG-270（主成分ステアリン酸アマイド）（以上、中京油脂（株）製）



などが挙げられる。

滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1～50重量%であり、好ましくは0.5～30重量%である。

【0020】

本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、シンジオタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、両面がポリエチレンで被覆された紙支持体などを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで90～180 μ mであることが好ましい。

【0021】

本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は、特開平10-48772号公報、特開平10-10676号公報、特開平10-10677号公報、特開平11-65025号公報、特願平9-308898号明細書に記載の二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

このような熱処理後における支持体の120℃30秒加熱による寸法変化率は縦方向（MD）が-0.03%～+0.01%、横方向（TD）が0～0.04%であることが好ましい。

【0022】

支持体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、SBR、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。これらの下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよい。下塗り層の一般的厚み（1層当たり）は0.01～5 μ m、より好ましくは0.05～1 μ mである。

本発明で用いる支持体の両面には、特開昭64-20544号公報、特開平1-180537号公報、特開平1-209443号公報、特開平1-285939号公報、特開平1-296243号公報、特開平2-24649号公報、特開平2-24648号公報、特開平2-184844号公報、特開平3-109545号公報、特開平3-137637号公報、特開平3-141346号公報、特開平3-141347号公報、特開平4-96055号公報、米国特許第4,645,731号明細書、特開平4-68344号公報、特許第2,557,641号公報 2 頁右欄20行目～3 頁右欄30 行目、特願平10-221039号明細書の段落番号0020～0037、特願平11-106881号明細書の段落番号0063～0080に記載の塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位を70重量%以上含有する塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層を設けることが好ましい。

【0023】

塩化ビニリデン単量体が70重量%未満の場合は、十分な防湿性が得られず、熱現像後の時間経過における寸法変化が大きくなってしまう。また、塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデン単量体のほかの構成繰り返し単位としてカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位を含むことが好ましい。このような構成繰り返し単位を含ませるのは、塩化ビニル単量体のみでは、重合体（ポリマー）が結晶化してしまい、防湿層を塗設する際に均一な膜を作り難くなり、また重合体（ポリマー）の安定化のためにはカルボキシル基含有ビニル単量体が不可欠であるからである。

本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう。

【0024】

本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の片面当たりの合計膜厚として $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

なお、下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、支持体に直接設けられる下塗り層第1層として設けることが好ましく、通常は片面ごとに1層ずつ設けられるが、場合によっては2層以上設けてもよい。2層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で上記の範囲となるようにすればよい。

このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマット剤などを含有させてもよい。

【0025】

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上の片面に画像形成層を有する。画像形成層は、有機銀塩および還元剤を含むことが好ましい。その他に、感光性ハロゲン化銀、バインダー等を含むことができる。

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、 80°C 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀及び樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0026】

本発明においては、上記に挙げられる有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中

でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、85モル%以上がさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては上記に挙げた物を好ましく用いることができる。

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1~3 g/m²である。

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。これらの調製方法については、特願平11-104187号明細書の段落番号0019~0021に記載の方法を用いることができる。

【0027】

本発明においては、密閉した液体を混合する手段の中に硝酸銀水溶液及び有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。これらの調製方法については、特願平11-203413号明細書に記載の方法を用いることができる。

本発明においては有機酸銀の調製時、用いる硝酸銀水溶液及び有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水可溶性分散剤を添加することができる。用いられる分散剤の種類および使用量の具体的な例は、特願平11-115457号明細書の段落番号0052に記載されている。

【0028】

本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールとしては好ましくは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で0.01~10の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1の範囲が好ましい。

【0029】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限はないが、特願平11-104187号明細書の段落番号0024に記載のものを用いることができる。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】

本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特願平11-115457号明細書に記載の方法を用いることができる。

本発明に用いる有機銀塩は、有機銀塩固体微粒子分散物とした後、画像形成層を形成する。有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5～30重量%、特に1～15重量%の範囲が好ましい。

【0031】

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的

に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特願平11-104187号明細書段落番号0027～0038に記載の方法を用いることができる。

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積荷重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積荷重平均直径）や透過型電子顕微鏡像から求めることができる。平均粒子サイズ $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0032】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。

本発明にはCa、Mg、Zn及びAgから選ばれる金属イオンを非感光性有機銀塩へ添加することが好ましい。Ca、Mg、Zn及びAgから選ばれる金属イオンの非感光性有機銀塩への添加については、ハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましく、具体的には硝酸塩や硫酸塩などの形で添加することが好ましい。ハロゲン化物での添加は処理後の感光材料の光（室内光や太陽光など）による画像保存性、いわゆるプリントアウト性を悪化させるので好ましくない。このため、本発明ではハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましい。

【0033】

本発明に好ましく用いるCa、Mg、Zn及びAgから選ばれる金属イオンの添加時期としては、該非感光性有機銀塩の粒子形成後の、粒子形成直後、分散前、分散後及び塗布液調製前後など塗布直前までであればいずれの時期でもよく、好ましくは分散後、塗布液調製前後である。

本発明におけるCa、Mg、Zn及びAgから選ばれる金属イオンの添加量と

しては、非感光性有機銀1モルあたり $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モルが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0034】

有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。

または、還元剤は、画像形成層を有する面の、画像形成層以外の層に添加してもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10～50モル%と多めに使用することが好ましい。

また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0035】

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号公報、同47-1238号公報、同47-33621号公報、同49-46427号公報、同49-115540号公報、同50-14334号公報、同50-36110号公報、同50-147711号公報、同51-32632号公報、同51-1023721号公報、同51-32324号公報、同51-51933号公報、同52-84727号公報、同55-108654号公報、同56-146133号公報、同57-82828号公報、同57-82829号公報、特開平6-3793号公報、米国特許第3,679,426号明細書、同第3,751,252号明細書、同第3,751,255号明細書、同第3,761,270号明細書、同第3,782,949号明細書、同第3,839,048号明細書、同第3,928,686号明細書、同第5,464,738号明細書、独国特許第2,321,328号明細書、欧州特許第692,732号明細書などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/ま

たはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,4-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチルフェノール）、1,1'-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール（トコフェロールなど）などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

還元剤は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物など

いかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0036】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平11-119374号公報の段落番号0225に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0037】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が30%以下であり、好ましくは1～20%以下であり、さらに5～15%である。ここで単分散度は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率(%)（変動係数）として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合は稜長で表し、その他の粒子（八面体、十四面体、平板状など）は投影面積円相当直径で算出する。

【0038】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第V I I族あるいは第V I I I族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第V I I族あるいは第V I I I族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5$ 、 K_3IrCl_6 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227～0240に記載されている。

【0039】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平11-119374号公報の段落番号0242～0250に記載されている方法を用いる。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、欧州特許第293,917号明細書に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0040】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンは、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、500～6万であり、好ましくは分子量1000～4万である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用されてもよいが、脱塩処理後の分散時に使用されることが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量10万程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。

分散媒の濃度は0.05～20重量%を用いることができるが、取り扱い上5～15重

量%の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

【0041】

本発明に用いられる記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0042】

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層に用いるバインダーとしては、ポリマーラテックスが好ましい。ここで言うポリマーラテックスの分散状態、分散粒子の平均粒径、粒径分布等は、上の最外層に関して説明したとおりである。また、画像形成層に用いるポリマーラテックスは通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

本発明で用いるポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーで

も、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く、好ましくない。

【0043】

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/ブタジエン/イタコン酸コポリマーのラテックス、エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。さらに具体的には、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸=33.5/50/16.5（重量%）のコポリマーラテックス、メチルメタクリレート/ブタジエン/イタコン酸=47.5/47.5/5（重量%）のコポリマーラテックス、エチルアクリレート/メタクリル酸=95/5（重量%）のコポリマーラテックスなどが挙げられる。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635, 46583, 4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol LX811, 814, 821, 820, 857（以上日本ゼオン（株）製）、VONCORT-R3340, R3360, R3370, 4280（以上大日本インキ化学（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size, WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10, 20, 30, 40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂と

しては LAC STAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol LX410、430、435、438C（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としては G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としては L502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロン D7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としては ケミパール S120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0044】

本発明で用いるバインダーに好ましく用いるポリマーラテックスのガラス転移温度（ T_g ）は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、 $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

本発明で用いるポリマーラテックスの最低造膜温度（MFT）は $-30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0045】

画像形成層の全バインダー量は $0.2\sim 30\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1\sim 15\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。また、画像形成層は、上記ポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上用いることが好ましく、さらに好ましくは70重量%以上用いる。画像形成層が2層以上の積層体である場合は、画像形成層のうち少なくとも1層が、ポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上用いることが好ましい。

【0046】

本発明では、画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60重量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアル

コール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5（ただし数字は重量%を表す）を挙げることができる。

【0047】

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上の片面に画像形成層を有し、画像形成層上には少なくとも1層の保護層が設けられていることが好ましい。また、本発明の熱現像画像記録材料は支持体に対して画像形成層と反対側（バック面）に少なくとも1層のバック層を有することが好ましく、画像形成層、保護層、そしてバック層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられる。これらの層にポリマーラテックスを用いることによって、水を主成分とする溶媒（分散媒）を用いた水系塗布が可能になり、環境面、コスト面で有利になるとともに、熱現像時にシワの発生がない熱現像画像記録材料が得られる。また、所定の熱処理をした支持体を使用することにより、熱現像の前後で寸法変化の少ない熱現像画像記録材料が得られる。

【0048】

最外層以外のバインダーとしては、上記の画像形成層に好ましく用いられるポリマーラテックスが好ましい。ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。

バインダーに好ましく用いるポリマーラテックスのガラス転移温度（ T_g ）は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。上述したが、画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、 $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度が好ましい。

【0049】

保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書の段落番号0025~0029に記載の有機概念図に基づく無機性値を有機性値で割ったI/O値の異なるポリマーラテックスの組み合わせを好ましく用いることができる。

保護層中の全バインダー量は $0.2 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

バック層用の全バインダー量は $0.01 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0050】

画像形成層、保護層およびバック層はそれぞれ2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体バック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0051】

本発明の熱現像画像記録材料には、各種添加剤を用いることができる。

本発明の熱現像画像記録材料に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、 $550 \text{ nm} \sim 750 \text{ nm}$ の波長領域を分光増感する色素としては、特開平10-186572号公報の一般式(I I)で表される色素が挙げられ、具体的にはI I-6、II-7、II-14、II-15、II-18、II-23、II-25の色素である。また、 $750 \sim 1400 \text{ nm}$ の波長領域を分光増感する色素としては、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素が挙げられ、具体的には(25)、(26)、(30)、(32)、(36)、(37)、(41)、(49)、(54)の色素である。さらに、J-bAndを形成する色素として、米国特許5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の

実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0052】

これら増感色素の添加については、特開平11-119374号公報の段落番号0106に記載されている方法で添加することができるが、特に、この方法に限定されるものではない。

本発明における増感色素の添加量としては、感度やカブリの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

本発明の熱現像画像記録材料においては、分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いられる強色増感剤は、欧州特許第587,338号明細書、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書に開示されている化合物、複素芳香族あるいは脂肪族メルカプト化合物、複素芳香族ジスルフィド化合物、スチルベン、ヒドラジン、トリアジンから選択される化合物などが挙げられる。

【0053】

特に好ましい強色増感剤は、特開平5-341432号公報に開示されている複素芳香族メルカプト化合物、複素芳香族ジスルフィド化合物、特開平4-182639号公報の一般式 (I) あるいは (II) で表される化合物、特開平10-111543号公報の一般式 (I) で表されるスチルベン化合物、特開平11-109547号公報の一般式 (I) で表わされる化合物である。具体的には特開平5-341432号公報のM-1～M-24の化合物、特開平4-182639号公報のd-1)～d-14)の化合物、特開平10-111543号公報のSS-01～SS-07の化合物、特開平11-109547号公報の31、32、37、38、41～45、51～53の化合物である。

これらの強色増感剤の添加量としては画像形成層中にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-4} ～1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、ハロゲン化銀1モル当たり0.001～0.3モルの量である。

【0054】

本発明の熱現像画像記録材料に用いられる造核剤について説明する。本発明で用いる造核剤の種類は特に限定されないが、好ましい造核剤の例として、特願平 11-87297号明細書に記載の式 (H) で表されるヒドラジン誘導体で、具体的には同明細書の表1～表4に記載のヒドラジン誘導体；特開平10-10672号公報、特開平 10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304 872号公報、特開平9-304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,6 95号明細書、欧州特許第741,320A号明細書に記載のすべてのヒドラジン誘導体； 特願平11-87297号明細書に記載の式 (1) ～ (3) で表される置換アルケン誘導体 、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましく は同明細書に記載の式 (A) または式 (B) で表される環状化合物、具体的には 同明細書の化8～化12に記載の化合物1～72を挙げることができる。これらの造核 剤は複数を併用してもよい。

【0055】

上記造核剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、 エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチ ルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセル ソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリ クレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレー トなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し 、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法とし て知られている方法によって、造核剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル 、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

造核剤は、画像形成面に形成された該画像形成層あるいは他のどの層に添加し てもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい

。造核剤の添加量は銀1モルに対し 1×10^{-6} ～1モルが好ましく、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ～ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

【0056】

また上記の化合物の他に、米国特許第5,545,515号明細書、同第5,635,339号明細書、同第5,654,130号明細書、国際公開WO 97/34196号公報、米国特許第5,686,228号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平11-119372号公報、特願平9-309813号明細書、特開平11-119373号公報、特願平9-282564号明細書、特開平11-95365号公報、特開平11-95366号公報、特願平9-332388号明細書に記載された化合物を用いてもよい。

本発明の熱現像画像記録材料においては、超硬調画像形成のために、前記の造核剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号明細書に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、米国特許第5,545,507号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、米国特許第5,545,507号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、米国特許第5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0057】

本発明の熱現像画像記録材料においては、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を造核剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などである。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としてはオルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）であり、具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1m^2 あたりの塗布量）としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0058】

本発明の熱現像画像記録材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。式(A)で表されるフェノール誘導体は、上記還元剤と併用することにより強い現像促進効果を示す。具体的には、同明細書に記載のA-1~A-54好ましく用いられる。式(A)で表されるフェノール誘導体は還元剤に対して0.01モル%から100モル%の範囲で使用されることが好ましく、さらには0.1モル%から20モル%の範囲で使用されることが好ましい。

式(A)で表されるフェノール誘導体は画像形成面に形成された層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、還元剤を含有する層に添加することが好ましい。式(A)で表されるフェノール誘導体は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0059】

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含めると光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する側に銀1モルあたりの0.1~50%モル含まれることが好ましく、0.5~20%モル含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0060】

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61

-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド、（例えば、（N,N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN,N-（ジメチルアミノメチル）-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-（3,6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-トリブロモメチルスルホニル）-（ベンゾチアゾール））；ならびに3-エチル-5-〔（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン〕-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体（たとえば、4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-*i*so-ブチルフタラジン、6-*tert*-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸

、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（I I I）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（I I I）酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3A,5,6A-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ（o-クロロフェニル）-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3A,5,6A-テトラアザペンタレン）などがある。

【0061】

本発明では色調剤として、特願平10-213487号明細書に記載の一般式（F）で表されるフタラジン誘導体が好ましく用いられる。具体的には同明細書に記載の、A-1～A-10が好ましく用いられる

本発明で色調剤を用いる場合、それは、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0062】

本発明の熱現像画像記録材料において、ハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、かぶり防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なかぶり防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,7

16号明細書に記載のチアソニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラソール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書および同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書および同第4,137,079号明細書、第4,138,365号明細書および同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0063】

本発明の熱現像画像記録材料は、高感度化やかぶり防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明で用いる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第4,784,939号明細書、同第4,152,160号明細書、特開平9-329863号公報、同9-329864号公報、同9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。安息香酸類は感光材料のいかなる層に添加してもよいが、画像形成層を有する側の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0064】

本発明の熱現像画像記録材料において必須ではないが、画像形成層にかぶり防

止剤として水銀 (I I) 塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀 (I I) 塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀 1 モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モル、さらに好ましくは 1×10^{-2} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

本発明で特に好ましく用いられるかぶり防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭 50-119624 号公報、同 50-120328 号公報、同 51-121332 号公報、同 54-58022 号公報、同 56-70543 号公報、同 56-99335 号公報、同 59-90842 号公報、同 61-129642 号公報、同 62-129845 号公報、特開平 6-208191 号公報、同 7-5621 号公報、同 7-2781 号公報、同 8-15809 号公報、米国特許第 5,340,712 号明細書、同第 5,369,000 号明細書、同第 5,464,737 号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

【0065】

特願平 11-87297 号明細書に記載の式 (P) で表される親水性有機ハロゲン化合物がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の (P-1) \sim (P-118) が好ましく用いられる。

有機ハロゲン化物の添加量は、Ag 1 mol に対する mol 量 (mol/mol Ag) で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/mol Ag}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol/mol Ag}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ である。これらは 1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。

【0066】

また、特願平 11-87297 号明細書に記載の式 (Z) で表されるサリチル酸誘導体がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の (A-1) \sim (A-60) が好ましく用いられる。式 (Z) で表されるサリチル酸誘導体の添加量は、Ag 1 mol に対する mol 量 (mol/mol Ag) で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Ag}$ である。これらは 1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。

本発明に好ましく用いられるかぶり防止剤として、ホルマリンスカベンジャーが有効であり、例えば、特願平 11-23995 号明細書に記載の式 (S) で表される

化合物およびその例示化合物（S-1）～（S-24）が挙げられる。

【0067】

本発明に用いられるかぶり防止剤は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグラインダーミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0068】

本発明に用いられるかぶり防止剤は、画像形成面に形成された層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。画像形成層は還元可能な銀塩（有機銀塩）を含有する層であり、好ましくはさらに感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層であることが好ましい。

非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、蟻酸あるいは蟻酸塩は強いかぶらせ物質となる。本発明では、熱現像画像記録材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側の蟻酸あるいは蟻酸塩の含有量が銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下であることが好ましい。

【0069】

本発明の熱現像画像記録材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、

Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）、アルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）およびアリール（置換基を有していてもよい）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をととしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-（ベンゾチアゾール）、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-（5-メルカプトテトラゾール）-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-{3-（5-メルカプトテトラゾリル）フェニル}ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール

などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

これらのメルカプト化合物の添加量としては画像形成層中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0070】

本発明の熱現像画像記録材料において、画像形成層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30重量%以下、さらには15重量%以下が好ましい。

【0071】

本発明の熱現像画像記録材料においては、必要に応じて、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の可塑剤（例、ベンジルアルコール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3-モノイソブチレートなど）を添加して、造膜温度をコントロールすることができる。また、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の如くポリマーバインダー中に親水性ポリマーを、塗布液中に水混和性の有機溶媒を添加してもよい。

【0072】

本発明の熱現像画像記録材料において、それぞれの層には、特願平10-199626号明細書の段落番号0023~0041に記載の官能基を導入した第一のポリマーラテックスとこの第一のポリマーラテックスと反応しうる官能基を有する架橋剤及び/または第二のポリマーラテックスを用いて形成させることもできる。

官能基の具体例としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、N-メチロール基、オキサゾリニル基など、架橋剤としては、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、メチロール化合物、ヒドロキシ化合物、カルボキシル化合物、アミノ化合物、エチレンイミン化合物、アルデヒド化合物、ハロゲン化合物などから選ばれる。架橋剤の具体例として、イソシアネート化合物：ヘキサメチレンイソシアネート、デュ

ラネートWB40-80D、WX-1741（旭化成工業（株）製）、バイヒジュール3100（住友バイエルウレタン（株）製）、タケネートWD725（武田薬品工業（株）製）、アクアネート100、200（日本ポリウレタン（株）製）、特開平9-160172号公報記載の水分散型ポリイソシアネート、アミノ化合物：スミテックスレジ
ンM-3（住友化学工業（株）製）、エポキシ化合物：デナコールEX-614B（ナガセ化成工業（株）製）、ハロゲン化合物：2,4ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウムなどを挙げる事ができる。

【0073】

本発明の熱現像画像記録材料には、ゴミ付着の減少、スタチックマーク発生防止、自動搬送工程での搬送不良防止などの目的で、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051に記載の導電性金属酸化物及び/またはフッ素系界面活性剤を用いて帯電防止することができる。導電性金属酸化物としては、米国特許第5,575,957号明細書、特願平10-041302号明細書の段落番号0012～0020に記載のアンチモンでドーピングされた針状導電性酸化錫、特開平4-29134号公報に記載のアンチモンでドーピングされた繊維状酸化錫が好ましく用いられる。

金属酸化物含有層の表面比抵抗（表面抵抗率）は25℃20%RHの雰囲気下で $10^{12}\Omega$ 以下。好ましくは $10^{11}\Omega$ 以下がよい。これにより良好な帯電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常 $10^7\Omega$ 程度である。

【0074】

本発明の熱現像画像記録材料においては、水溶性ポリマーが塗布性付与のための増粘剤として好ましく利用され、天然物でも合成ポリマーのいずれでもよく限定されない。それらは、天然物としてはデンプン類（コーンスターチ、デンプンなど）、海藻（寒天、アルギン酸ナトリウムなど）、植物性粘着物（アラビアゴムなど）、動物性タンパク（にかわ、カゼイン、ゼラチン、卵白など）、発酵粘着物（プルラン、デキストリンなど）などであり、半合成ポリマーであるデンプン質（可溶性デンプン、カルボキシルデンプン、デキストランなど）、セルロース類（ビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒド

ロキシプロピルメチルセルロースなど）も挙げられ、更に合成ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ポリビニルスルファン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、アクリル酸又はその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸又はその共重合体、など）などである。

【0075】

これらの中でも好ましく用いられる水溶性ポリマーは、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、デキストラン、デキストリン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸又はその共重合体などであり、特に増粘剤として好ましく利用される。

これらでも特に好ましい増粘剤としては、ゼラチン、デキストラン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体などである。これらの化合物は、「新・水溶性ポリマーの応用と市場（株式会社シーエムシー発行、長友新治編集、1988年11月4日発行）」に詳細に記載されている。

【0076】

増粘剤としての水溶性ポリマーの使用量は、塗布液に添加した時に粘度が上昇すれば特に限定されない。一般には液中の濃度が0.01～30重量%である、より好ましくは0.05～20重量%であり、特に好ましくは0.1～10重量%である。これらによって得られる粘度は、初期の粘度からの上昇分として1～200 c p が好ましく、より好ましくは5～100 c p である。なお、測定に当たってはB型回転粘度

計で25℃で測定した値を示す。塗布液などへの添加に当たっては、一般に増粘剤はできるだけ希薄溶液で添加することが望ましい。また添加時は十分な攪拌を行なうことが好ましい。

【0077】

本発明の熱現像画像記録材料において用いられる界面活性剤について以下に述べる。本発明において、界面活性剤はその使用目的によって、分散剤、塗布剤、濡れ剤、帯電防止剤、写真性コントロール剤などに分類されるが、以下に述べる界面活性剤を適宜使用することでそれらの目的は達成できる。本発明で使用される界面活性剤は、ノニオン性、イオン性（アニオン、カチオン、ベタイン）いずれも使用できる。さらにフッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。

【0078】

好ましいノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0079】

アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-Nオレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などである。

【0080】

カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができ、第1～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることができる。

ベタイン系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。

これらの界面活性剤は、「界面活性剤の応用（幸書房、刈米孝夫著、昭和55年9月1日発行）」に記載されている。本発明においては、好ましい界面活性剤はその使用量において特に限定されず、目的とする界面活性特性が得られる量であればよい。

【0081】

以下に界面活性剤の具体例を記すが、本発明で 사용할 ことができる界面活性剤はこれに限定されるものではない（ここで、 $-C_6H_4-$ はフェニレン基を表わす）。

WA-1 : $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$

WA-2 : $C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{12}OH$

WA-3 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

WA-4 : トリ（イソプロピル）ナフタレンスルホン酸ナトリウム

WA-5 : トリ（イソブチル）ナフタレンスルホン酸ナトリウム

WA-6 : ドデシル硫酸ナトリウム

WA-7 : α -スルファコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）エステル ナトリウム塩

WA-8 : $C_8H_{17}-C_6H_4-(CH_2CH_2O)_3(CH_2)_2SO_3K$

WA-10 : セチルトリメチルアンモニウム クロライド

WA-11 : $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2N^{(+)}(CH_3)_2-CH_2COO^{(-)}$

WA-12 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{16}H$

WA-13 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2COOK$

WA-14 : $C_8F_{17}SO_3K$

WA-15 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4SO_3Na$

WA-16 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_3OCH_2CH_2N^{(+)}(CH_3)_3-CH_3-C_6H_4-SO_3^{(-)}$

WA-17 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2N^{(+)}(CH_3)_2-CH_2COO^{(-)}$

【 0 0 8 2 】

本発明の熱現像画像記録材料において、画像形成層、画像形成層の保護層、下塗層及びバック層には特開平11-84573号公報の段落番号0204~0208、特願平11-106881号明細書の段落番号0240~0241に記載の如くハレーション防止などの目的で、染料を含有することができる。

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。画像形成層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えば特開平11-119374号公報の段落番号0297に記載されている化合物を用いることができる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に $1m^2$ 当たり $1 \times 10^{-6}g$ 以上 $1g$ 以下の範囲で用いることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、該染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば特開平11-119374号公報の段落番号0300に記載されている化合物を用いることができる。また、ベルギー特許第733,706号明細書に記載されたように染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号公報に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等を用いることができる。

【 0 0 8 4 】

本発明の熱現像画像記録材料において、熱現像処理前の膜面pHは6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。

膜面 pH の調節は、フタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平 11-87297 号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0085】

本発明の熱現像画像記録材料において、特願平 10-346561 号明細書、特願平 11-106881 号明細書に記載のように予備加熱部を対向ローラーで搬送し、熱現像処理部は画像形成層を有する側をローラーの駆動により、その反対側のバック面を平滑面に滑らせて搬送する熱現像処理装置を用いる場合、現像処理温度における熱現像画像記録材料の画像形成層を有する側の最表面層とバック面の最表面層との摩擦係数の比は、1.5 以上であり、その上限に特に制限はないが、30 程度である。また、 μ_b は 1.0 以下、好ましくは 0.8~0.05 である。

この値は、下記の式によって求められる。

摩擦係数の比 = 熱現像機のローラー部材と画像形成層を有する面との動摩擦係数 (μ_e) / 熱現像機の平滑面部材とバック面との動摩擦係数 (μ_b)

本発明において熱現像処理温度での熱現像処理機部材と画像形成層を有する面および/またはその反対面の最表面層の滑り性は、最表面層に滑り剤を含有させ、その添加量を変えて調整することができる。

【0086】

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000 秒以下であり、より好ましくは 10 秒~2000 秒である。

本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P8119 「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」 および TAPPI 標準法 T479 により容易に求めることができる。

熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層およびその反対面の最外層のベック平滑度は、特開平 11-84573 号公報の段落番号 0052~0059 に記載の如く、前記両面の層に含有させるマツト剤の粒径 & 添加量を適宜変化させることに

よってコントロールすることができる。

【0087】

本発明の好ましい態様においては、画像形成層及び保護層に加えて、必要に応じて中間層を設けてもよいが、生産性の向上などを目的として、これらの複数の層を水系において同時重層塗布する。塗布方式はエクストルージョン塗布、スライドビード塗布、カーテン塗布などがあるが、特願平10-292849号明細書の明細書中の図1で開示されているスライドビード塗布方式が特に好ましい。

ゼラチンを主バインダーとして用いるハロゲン化銀写真感光材料の場合では、コーティングダイの下流に設けられている第一乾燥ゾーンで急冷され、その結果、ゼラチンのゲル化が起こり、塗布膜は冷却固化される。冷却固化されて流動の止まった塗布膜は続く第二乾燥ゾーンに導かれ、これ以降の乾燥ゾーンで塗布液中の溶媒が揮発され、成膜される。第二乾燥ゾーン以降の乾燥方式としては、U字型のダクトからローラー支持された支持体に噴流を吹き付けるエアーループ方式や円筒状のダクトに支持体をつるまき状に巻き付けて搬送乾燥する、つるまき方式（エアーフローティング方式）などが挙げられる。

【0088】

バインダーの主成分がポリマーラテックスである塗布液では、急冷では塗布液の流動を停止させることができないため、第一乾燥ゾーンのみでは予備乾燥が不十分である場合もある。この場合は、ハロゲン化銀写真感光材料の様な乾燥方式では流れムラや乾燥ムラが生じ、塗布面状に重大な欠陥を生じやすい。

本発明における好ましい乾燥方式は、特願平10-292849号明細書に記載されているような第一乾燥ゾーン、第二乾燥ゾーンを問わず、少なくとも恒率乾燥が終了するまでの間は水平乾燥ゾーンで乾燥させる方式である。塗布直後から水平乾燥ゾーンに導かれるまでの支持体の搬送は、水平搬送であってもなくてもどちらでもよく、塗布機の水平方向に対する立ち上がり角度としては0~70°の間であればよい。また、本明細書において水平乾燥ゾーンとは、支持体が塗布機の水平方向に対して上下に±15°以内に搬送されればよく、水平搬送を意味するものではない。

【0089】

本発明における恒率乾燥とは、液膜温度が一定で流入する熱量全てが溶媒の蒸発に使用される乾燥過程を意味する。減率乾燥とは、乾燥末期になると種々の要因（水分移動の材料内部拡散が律速になる、蒸発表面の後退など）により乾燥速度が低下し、与えられた熱は液膜温度上昇にも使用される乾燥過程を意味する。恒率過程から減率過程に移行する限界含水率は200～300%である。恒率乾燥が終了する時には、流動が停止するまで十分乾燥が進むため、ハロゲン化銀写真感光材料の様な乾燥方式も採用することができるが、本発明においては恒率乾燥後も最終的な乾燥点まで水平乾燥ゾーンで乾燥させることが好ましい。

【0090】

本発明における好ましい乾燥条件は、画像形成層および/または保護層を形成する時の乾燥条件が、恒率乾燥時の液膜表面温度が用いられるポリマーラテックスの最低造膜温度（MTF；通常ポリマーのガラス転移温度 T_g より3～5℃高い）以上で、通常は製造設備の制限より25℃～40℃である場合が多い。また、減率乾燥時の乾球温度は用いる支持体の T_g 未満の温度（PETの場合通常80℃以下）が好ましい。本発明における液膜表面温度とは、支持体に塗布された塗布液膜の溶媒液膜表面温度を言い、乾球温度とは乾燥ゾーンの乾燥風の温度を意味する。

恒率乾燥時の液膜表面温度が低くなる条件で乾燥した場合、乾燥が不十分となりやすい。このため特に保護層の造膜性が著しく低下し、膜表面に亀裂が生じやすくなる。また、膜強度も弱くなり、露光機や熱現像機での搬送中に傷がつきやすくなるなどの重大な問題が生じやすくなる。

一方、高い液膜表面温度となる条件で乾燥した場合、主としてポリマーラテックスから構成される保護層が速やかに皮膜を形成し、一方画像形成層などの下層は流動性が停止していないので、表面の凹凸が発生しやすくなる。また、支持体（ベース）に T_g よりも高い過剰の熱がかかると、感光材料の寸度安定性、耐巻き癖性も悪くなる傾向にある。

【0091】

下層を塗布乾燥してから上層を塗布する逐次塗布においても同様であるが、特に、下層の乾燥前に上層を塗布して、両層を同時に乾燥する同時重層塗布を行う

ための塗布液物性としては、画像形成層の塗布液と保護層の塗布液のpH差が2.5以下であることが好ましく、このpH差は小さい程好ましい。塗布液のpH差が大きくなると塗布液界面でミクロな凝集が生じやすくなり、長尺連続塗布時に塗布筋などの重大な面状故障が発生しやすくなる。

画像形成層の塗布液粘度は25℃で15～100cPが好ましく、さらに好ましくは30～70cPである。一方、保護層の塗布液粘度は25℃で5～75cPが好ましく、さらに好ましくは20～50cPである。これらの粘度はB型粘度計によって測定される。

【0092】

乾燥後の巻取りは温度20～30℃、相対湿度45±20%の条件下で行うことが好ましく、巻き姿はその後の加工形態に合わせ画像形成面を外側にしてもよいし、内側にしてもよい。また、加工形態がロール品の場合は巻き姿で発生したカールを除去するために加工時に巻き姿とは反対側に巻いたロール形態にすることも好ましく用いられる。なお、感材の包装内湿度20～55%RH（25℃測定）の範囲で制御されることが好ましい。

【0093】

従来から用いられているハロゲン化銀を含みゼラチンを基体とする粘性液である写真乳剤塗布液は、通常加圧送液するだけで気泡が液中に溶解、消滅してしまい、塗布時大気圧下に戻されても気泡が析出するようなことはほとんどない。ところが、本発明で好ましく用いられる有機銀塩分散物とポリマーラテックスなどを含む画像形成層塗布液の場合は、加圧送液だけでは脱泡が不十分になりやすいため、気液界面が生じないようにして送液しながら超音波振動を与え脱泡することが好ましい。

【0094】

本発明において塗布液の脱泡は、塗布液を塗布される前に減圧脱気し、更に1.5kg/cm²以上の加圧状態に保ち、かつ気液界面が生じないようにして連続的に送液しながら超音波振動を与える方式が好ましい。具体的には、特公昭55-6405号公報（4頁20行から7頁11行）に記載されている方式が好ましい。このような脱泡を行う装置として、特願平10-290003号明細書の実施例図3に示される構

成のものを好ましく用いることができる。

【0095】

加圧条件として 1.5 kg/cm^2 以上、好ましくは 1.8 kg/cm^2 以上である。その上限に特に制限はないが、通常 5 kg/cm^2 程度である。与えられる超音波の音圧は 0.2 V 以上、好ましくは 0.5 V 以上 3.0 V 以下であり、一般的に音圧は高い方が好ましいが、音圧が高すぎるとキャピテーションにより部分的に高温状態になりカブリの発生原因となる。周波数は特に制約はないが、通常 10 kHz 以上、好ましくは $20\text{ kHz}\sim 200\text{ kHz}$ である。なお、減圧脱気は、タンク内（通常、調液タンクもしくは貯蔵タンク）を密閉減圧し、塗布液中の気泡径を増大させ、浮力をかせぎ脱気させることを指し、減圧脱気の際の減圧条件は -200 mmHg ないしそれより低い圧力条件、好ましくは -250 mmHg ないしそれより低い圧力条件とし、その最も低い圧力条件は特に制限はないが通常 -800 mmHg 程度である。減圧時間は30分以上、好ましくは45分以上、その上限は特に制限はない。

【0096】

本発明の熱現像画像記録材料が熱現像後において、PS版により刷版を作製する際にマスクとして用いられる場合、熱現像後の熱現像画像記録材料は、製版機においてPS版に対する露光条件を設定するための情報や、マスク原稿およびPS版の搬送条件等の製版条件を設定するための情報を画像情報として担持している。従って、前記のイラジエーション染料、ハレーション染料、フィルター染料の濃度（使用量）は、これらを読み取るために制限される。これら情報はLEDあるいはレーザーによって読み取られるため、センサーの波長域の D_{\min} （最低濃度）が低い必要があり吸光度が 0.3 以下である必要がある。例えば、富士写真フィルム（株）社製 製版機S-FNR IIIはトンボ検出のための検出器及びバーコードリーダーとして 670 nm の波長の光源を使用している。また、清水製作社製 製版機APMLシリーズのバーコードリーダーとして 670 nm の光源を使用している。すなわち 670 nm 付近の D_{\min} （最低濃度）が高い場合にはフィルム上の情報が正確に検出できず搬送不良、露光不良など製版機で作業エラーが発生する。従って、 670 nm の光源で情報を読み取るためには 670 nm 付近の D_{\min}

i n が低い必要があり、熱現像後の660～680 n mの吸光度が0. 3以下である必要がある。より好ましくは0. 25以下である。その下限に特に制限はないが、通常、0. 10程度である。

【0 0 9 7】

本発明において、像様露光に用いられる露光装置は露光時間が 10^{-7} 秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはレーザダイオード（LD）、発光ダイオード（LED）を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。

【0 0 9 8】

露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表わしたときFWHM/副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。

本発明ではこのオーバーラップ係数が0. 2以上であることが好ましい。

本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0 0 9 9】

本発明の熱現像画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号公報などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0 1 0 0】

本発明に用いられる画像形成方法の加熱現像工程はいかなる方法であってもよ

いが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像画像記録材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号公報、特開平9-292695号公報、特開平9-297385号公報および国際公開W O 95/30934号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号公報、国際公開W O 97/28489号公報、同97/28488号公報および同97/28487号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0101】

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）が有効である。

本発明の熱現像画像記録材料を熱現像処理するとき、110℃以上の高温にさらされるため、該材料中に含まれている成分の一部、あるいは熱現像による分解成分の一部が揮発してくる。これらの揮発成分は現像ムラの原因になったり、熱現像機の構成部材を腐食させたり、温度の低い場所で析出し異物として画面の変形を引起こしたり、画面に付着して汚れとなる種々の悪い影響があることが知られている。これらの影響を除くために、熱現像機にフィルターを設置し、また熱現像機内の空気の流れを最適に調整することが知られている。これらを有効に組合わせて利用することができる。

【0102】

国際公開W O 95/30933号公報、同97/21150号公報、特表平10-500496号公報には、結合吸収粒子を有し揮発分を導入する第一の開口部と排出する第二の開口部とを有するフィルターカートリッジを、フィルムと接触して加熱する加熱装置に用いることが、国際公開W O 96/12213号公報、特表平10-507403号公報には、熱伝導性の凝縮捕集器とガス吸収性微粒子フィルターを組合わせたフィルターを用いることが記載されている。本発明ではこれらを好ましく用いることができる。

また、米国特許第4,518,845号明細書、特公平3-54331号公報には、フィルムからの蒸気を除去する装置とフィルムを伝熱部材へ押圧する加圧装置と伝熱部材を加熱する装置とを有する構成が記載されており、国際公開W O 98/27458号公報には、フィルムから揮発するかぶりを増加させる成分をフィルム表面から取り除くことが記載されている。これらについても本発明では好ましく用いることができる。

【0103】

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像画像記録材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11（上部ローラーはシリコンゴムローラーで、下部ローラーがアルミ製のヒートローラー）と熱現像後の熱現像後の熱現像画像記録材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像画像記録材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像画像記録材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布（例えば芳香族ポリアミドやテフロンから成る）等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像画像記録材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部及び平滑面14の下部に熱現像画像記録材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像画像記録材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0～1mmである。

【0104】

ローラー13の表面の材質及び平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像画像記録材料10の搬送に支障がなければ何でもよいが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン（PTFE）製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を

自由に設定することが好ましい。

なお、加熱部は、搬入ローラー対11を有する予備加熱部Aと、加熱ヒーター15を備えた熱現像加熱部Bとで構成されるが、熱現像処理部Bの上流の予備加熱部Aは、熱現像温度よりも低く（例えば10～30℃程度低く）、熱現像画像記録材料10中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像画像記録材料10の支持体のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。予備加熱部と熱現像処理部の温度分布としては±1℃以下が好ましく、さらには±0.5℃以下が好ましい。

【0105】

また、熱現像処理部Bの下流にはガイド板16が設置され、搬出ローラー対12とガイド板16とを有する徐冷部Cが設置される。

ガイド板16は熱伝導率の低い素材が好ましく、熱現像画像記録材料10に変形が起こらないようにするために冷却は徐々に行うのが好ましく、冷却速度としては、0.5～10℃/秒が好ましい。

【0106】

以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号公報に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

【0107】

【実施例】

以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0108】

（実施例1）単量体の組成が異なる熱現像画像記録材料の作成及び評価

《ハロゲン化銀乳剤Aの調製》

水700mlにアルカリ処理ゼラチン（カルシウム含有量として2700ppm以下）11gおよび臭化カリウム30mg、4-メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.3gを溶解して40℃にてpHを6.5に調整した後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ を 5×10^{-6} モル/リットル及び K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットル含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットル及び K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットル含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、平均分子量15000の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ $0.08 \mu\text{m}$ 、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。

【0109】

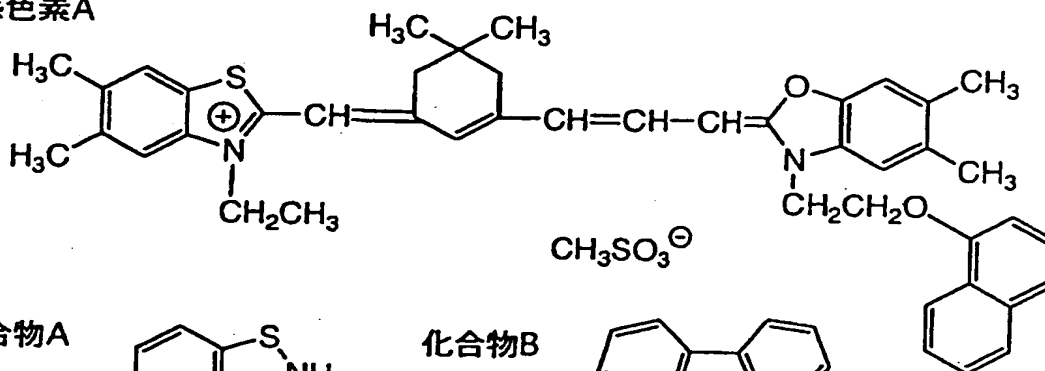
こうして得られたハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76 μ モルを添加し、3分後にトリエチルチオ尿素71 μ モルを添加した後、100分間熟成し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを 5×10^{-4} モル、下記の化合物Aを0.17g加えた後、40℃に降温させた。

その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して 4.7×10^{-2} モルの臭化カリウム（水溶液として添加）、 12.8×10^{-4} モルの下記増感色素A（エタノール溶液として添加）、 6.4×10^{-3} モルの下記化合物B（メタノール溶液として添加）を攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

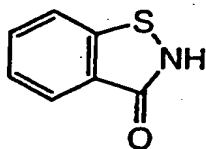
【0110】

【化 1】

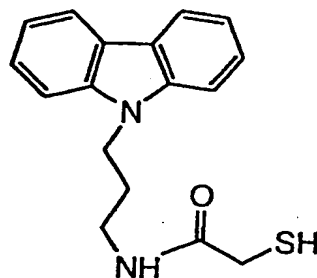
増感色素A



化合物A



化合物B



【0111】

《ベヘン酸銀分散物Aの調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 E d e n o r C 22-85R）87.6 g、蒸留水423m l、5N-N a O H水溶液49.2m l、t e r t-ブチルアルコール120m lを混合し、75℃にて1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4 gの水溶液206.2m lを用意して、10℃で保温した。635m lの蒸留水と30m lのt e r t-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃にし、液温が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置

とし、また反応液に接触しないような高さに調節した。

【0112】

ベヘン酸ナトリウム溶液の添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径 $0.52\mu\text{m}$ 、平均粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。

つぎに、以下の方法でベヘン酸銀の分散物を作製した。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217, 平均重合度：約1700）7.4g および水を添加し、全体量を385g としてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Aを得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

こうして得られたベヘン酸銀分散物Aに含まれるベヘン酸銀粒子は体積加重平均直径 $0.52\mu\text{m}$ 、変動係数15%の粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizerXにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価したところ、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚みが $0.14\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比（粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比）が5.1であった。

【0113】

《1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン：還元剤の固体微粒子分散物の調製》

1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン10kg と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20重量%水溶液10kg に、水16kg を添加して、良く混合してスラリーとした。こ

のスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩4gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤の固体微粒子分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.44\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径の変動係数19%であった。得られた分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0114】

《有機ポリハロゲン化合物Aの固体微粒子分散物の調製》

トリプロモメチル（4-（2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン10kgと、変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20重量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液639gと、サーフィノール104E（日信化学（株）製）400gと、メタノール640gと水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち水を加えて有機ポリハロゲン化合物Aの濃度が25重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物Aの固体微粒子分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径の変動係数18%であった。得られた分散物は、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0115】

《有機ポリハロゲン化合物Bの固体微粒子分散物の調製》

トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20重量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、

平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩2.5gと水を加えての有機ポリハロゲン化合物Bの濃度が20重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物Bの固体微粒子分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径の変動係数20%であった。得られた分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0116】

《化合物Zの固体微粒子分散物の調製》

化合物Zを85w%含有する三光（株）製R-054を3.5kgに対してクラレ（株）製MPポリマーのMP-203を1kgと水15kgを添加して良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて7時間分散したのち水を加えて化合物Zの濃度が10重量%になるように調製し、化合物Zの固体微粒子分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物Zの粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $4.0\mu\text{m}$ 以下、粒子径の変動係数17%であった。得られた分散物は、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0117】

《5-イソプロピルフタラジン化合物の分散液の調製》

調製処方（完成分散物100g当りの割合）及び調製手順。

室温で水87.9gを攪拌しながら、変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203） 2.0gを塊状にならない様に添加し10分間攪拌混合した。その後加熱し、内温が 50°C になるまで昇温した後、1時間攪拌し均一に溶解した。内温を 40°C 以下に降温し、トリプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20%水溶液3.0gと、5-イソプロピルフタラジン（70%水溶液）

7.14gを添加し、30分攪拌して透明分散液を得た。得られた分散物を、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターを用いてろ過し、ゴミ等の異物を除去

して収納した。

【0 1 1 8】

《造核剤の固体微粒子分散物の調製》

造核剤 A を 4 k g に対してクラレ（株）製ポバール P V A - 2 1 7 を 1 k g と水 3 6 k g とを添加して良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 m m のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（U V M - 2 : アイメックス（株）製）にて 1 2 時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 4 g と水を加えて造核剤濃度が 1 0 重量% になるように調製し、造核剤の固体微粒子分散物を得た。こうして得られた分散物に含まれる造核剤の粒子はメジアン径 0.34 μ m、最大粒子径 3.0 μ m 以下、粒子径の変動係数 1 9 % であった。得られた分散物を、孔径 3.0 μ m のポリプロピレン製フィルターを用いてろ過し、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0 1 1 9】

《画像形成層塗布液の調製》

上で作製したベヘン酸銀分散物 A の銀 1 モルに対して、以下のバインダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤 A を添加して、水を加えて、画像形成層塗布液とした。塗布液を調製後、減圧脱気を - 3 5 0 m m H g で 6 0 分間行った。塗布液の p H は 7.7、粘度は 2 5 $^{\circ}$ C で 4 5 c p であった。

バインダー；ラックスター 3307 B	固形分として	397 g
(大日本インキ化学工業（株）製；S B R ラテックスでガラス転移温度 1 7 $^{\circ}$ C)		
1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン	固形分として	149 g
有機ポリハロゲン化合物 A	固形分として	43.5 g
有機ポリハロゲン化合物 B	固形分として	13.5 g
エチルチオスルホン酸ナトリウム		0.30 g
ベンゾトリアゾール		1.04 g
ポリビニルアルコール（クラレ（株）製 P V A - 2 3 5）		10.8 g
6-i s o-プロピルフタラジン	固形分として	12.8 g
オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物		0.37 g

化合物 Z	固形分とし	9.7 g
造核剤 A	固形分として	0.03モル

染料A（平均分子量15000の低分子量ゼラチンとの混合液として添加）

783 nmの光学濃度が0.3になる塗布量（目安として0.37 g）

ハロゲン化銀乳剤 A A g 量として 0.06 モル

化合物C	2.0 g
------	-------

防腐剤として化合物A 塗布液中に40 p p m (塗布量として2.5m g / m²)

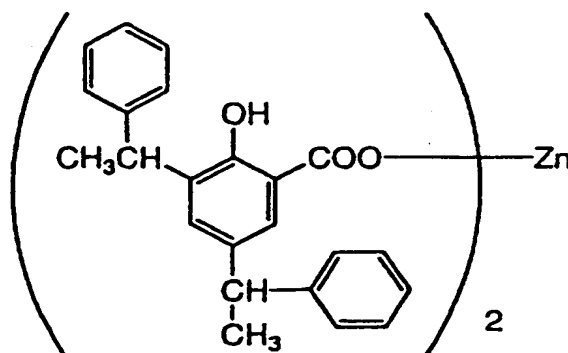
メタノールの塗布液中総溶媒量として 2重量%

エタノールの塗布液中総溶媒量として 1重量%

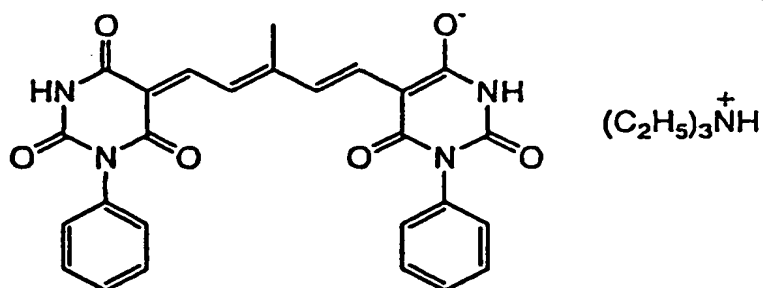
(なお、塗布膜のガラス転移温度は17℃であった。)

【 0 1 2 0 】

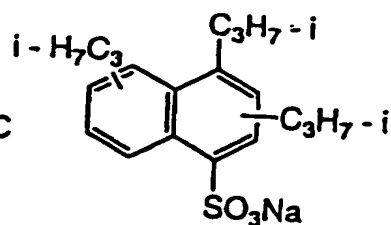
【化2】



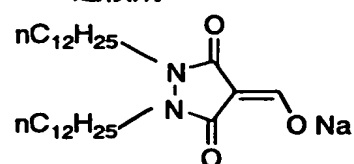
染料A



化合物C



造核剤 A



【0 1 2 1】

《下層保護層塗布液の調製》

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2(重量%)のポリマータテックス溶液(共重合体でガラス転移温度46℃(計算値)、固形分濃度として21.5%、前記の化合物Aを100ppm含有させ、さらに造膜助剤として後記の化合物Dをラテックスの固形分に対して15重量%含有させ塗布液のガラス転移温度を24℃とした)943gに水を加え、後記の化合物Eを1.62g、マツト剤(ポリスチレン粒子、平均粒径7 μ m、平均粒径の変動係数8%)を1.98gおよびポリビニルアルコール(クラレ(株)製,PVA-235)を29.4g加え、さらに水を加えて塗布液(メタノール溶媒を2重量%含有)を調製した。

調製後、減圧脱気を-400mmHgで60分間行った。塗布液のpHは5.5、粘度は25℃で40cPであった。

【0 1 2 2】

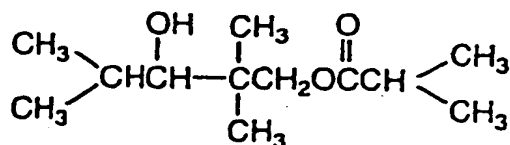
《上層保護層塗布液の調製》

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2(重量%)のポリマータテックス溶液(共重合体でガラス転移温度46℃(計算値)、固形分濃度として21.5%、化合物Aを100ppm含有させ、さらに造膜助剤として下記の化合物Dをラテックスの固形分に対して15重量%含有させ、塗布液のガラス転移温度を24℃とした)649gに水を加え、カルナウバワックス(中京油脂(株)製、セロゾール524:シリコーン含有量として5ppm未満)30重量%溶液を6.30g、前記の化合物Cを0.23g、下記の化合物Fを7.95g、下記化合物Gを0.93g、下記化合物Hを1.8g、マツト剤(ポリスチレン粒子、平均粒径7 μ m、平均粒径の変動係数8%)を1.18gおよびポリビニルアルコール(クラレ(株)製,PVA-235)を12.1gを加え、さらに水を加えて塗布液(メタノール溶媒を1.5重量%含有)を調製した。調製後、減圧脱気を-400mmHgで60分間行った。

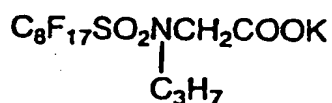
【0 1 2 3】

【化 3】

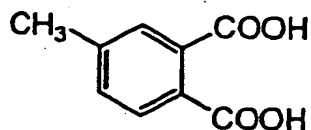
化合物D



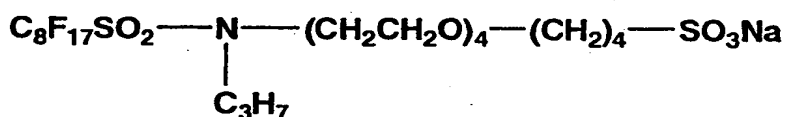
化合物E



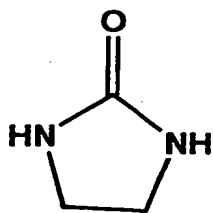
化合物F



化合物G



化合物H



【0 1 2 4】

《バック/下塗り層のついたポリエチレンテレフタレート（PET）支持体の作製》

(1) PET支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度0.66（フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のポリエチレンテレフタレートを得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥した後、300℃で溶融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるよ

うな厚みの未延伸フィルムを作製した。

これを周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついでテンターで130℃で4.5倍に横延伸した。この後、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 4.8 kg/cm^2 で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120 μm のロール状のPET支持体を得た。

【0125】

(2) 下塗り層及びバック層の作成

(2-1) 下塗り第一層

以下に示す組成の塗布液を 6.2 ml/m^2 となる様に支持体上に塗布し、125℃で30秒、150℃で30秒、185℃で30秒乾燥した。

後記ラテックス-A	280 g
KOH	0.5 g
ポリスチレン微粒子（平均粒径： $2 \mu\text{m}$ 、平均粒径の変動係数7%）	0.03 g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	1.8 g
蒸留水	全量が1000 gとなる量

【0126】

(2-2) 下塗り第二層

以下に示す組成の塗布液を 5.5 ml/m^2 となる様に下塗り第一層の上に塗布し、125℃で30秒、150℃で30秒、170℃で30秒乾燥した。

脱イオン処理ゼラチン（ Ca^{2+} 含量0.6 ppm、ゼリー強度230 g）	10 g
酢酸（20%水溶液）	10 g
化合物-B c-A	0.04 g
メチルセルロース（2%水溶液）	25 g
ポリエチレンオキシ化合物	0.3 g
蒸留水	全量が1000 gとなる量

【0127】

(2-3) バック第一層

前記下塗り層塗布面とは反対側の面に $0.375 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分/m}^2$ のコロナ放電処

理を施し、その面に以下に示す組成の塗布液を $13.8\text{ml}/\text{m}^2$ となる様に塗布し、 125°C で30秒、 150°C で30秒、 185°C で30秒乾燥した。

ジュリマ-E T410 (30%水分散物、日本純薬 (株) 製)	23 g
アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、 Ca^{2+} 含量30 p p m)	4.44 g
脱イオン処理ゼラチン (Ca^{2+} 含量0.6 p p m)	0.84 g
後記化合物-Bc-A	0.02 g
後記染料-Bc-A (783 n mの光学濃度として1.3~1.4になるように調整) 目安として	
	0.88 g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7 g
スミテックスレジンM-3 (8%水溶液)	15 g
(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)	
F S-10D (S b ドープ S n O ₂ の針状粒子の水分散物、石原産業 (株) 製)	24 g
ポリスチレン微粒子 (平均粒径: $2\mu\text{m}$, 平均粒径の変動係数7%)	0.03 g
蒸留水	全量が1000 gとなる量

【0 1 2 8】

(2-4) バック第二層

以下に示す組成の塗布液を $5.5\text{ml}/\text{m}^2$ となる様にバック第一層上に塗布し、 125°C で30秒、 150°C で30秒、 170°C で30秒乾燥した。

ジュリマ-E T410 (30%水分散物、日本純薬 (株) 製)	57.5 g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7 g
スミテックスレジンM-3 (8%水溶液)	15 g
(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)	
セロゾール524 (30%水溶液、中京油脂 (株) 製)	6.6 g
蒸留水	全量が1000 gとなる量

【0 1 2 9】

(2-5) バック第三層

下塗り第一層と同じ塗布液を $6.2\text{ml}/\text{m}^2$ となる様にバック第二層上に塗布し、1

25℃で30秒、150℃で30秒、185℃で30秒乾燥した。

【0 1 3 0】

(2-6) バック第四層

下記A法もしくはB法により、バック第四層を作成した。各熱現像画像記録材料の製造にいずれの方法を使用したかは表1～4に記載されたとおりである。

A法：

以下に示す組成の塗布液を $13.8\text{ml}/\text{m}^2$ となる様にバック第三層上に塗布し、125℃で30秒、150℃で30秒、170℃で30秒乾燥した。

ラテックス：表1に記載の種類を固形分として	77.22 g
化合物-Bc-B	2.7g
化合物-Bc-C	0.6g
化合物-Bc-D	0.5g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	0.8 g
ポリメチルメタクリレート	
(10%水分散物、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 、平均粒子の変動係数7%)	7.7g
蒸留水	全量が1000 gとなる量

【0 1 3 1】

B法：

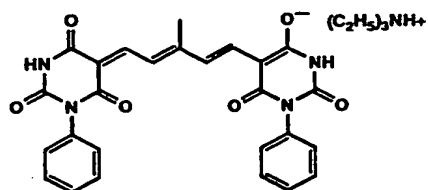
以下に示す組成の塗布液を $13.8\text{ml}/\text{m}^2$ となる様にバック第三層上に塗布し、50℃で30秒、75℃で30秒、90℃で30秒乾燥した。

ラテックス：表1に記載の種類を固形分として	77.22 g
化合物-Bc-B	2.7g
化合物-Bc-C	0.6g
化合物-Bc-D	0.5g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	0.8 g
ポリメチルメタクリレート (10%EtOH分散物、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 、平均粒子の変動係数7%)	7.7g
メチルエチルケトン/EtOH=9/1	全量が1000 gとなる量

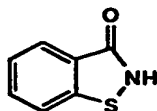
【0 1 3 2】

【化 4】

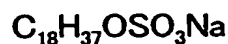
染料-Bc-A



化合物-Bc-A



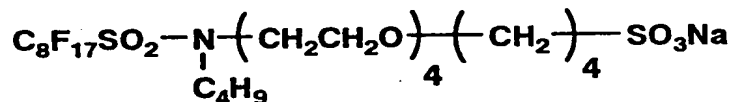
化合物-Bc-B



化合物-Bc-C



化合物-Bc-D



【0 1 3 3】

ラテックス-A

コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプのラテックス

コア部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (重量%)

シェル部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (重量%) 重量平均分子量38000

【0 1 3 4】

(3) 搬送熱処理

(3-1) 熱処理

このようにして作製したバック/下塗り層を有するPET支持体を160℃設定した全長200m熱処理ゾーンに入れ、張力2kg/cm²、搬送速度20m/分で搬送した

(3-2) 後熱処理

上記熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い、巻き取った。この時の巻き取り張力は10kg/cm²であった。

【0 1 3 5】

《熱現像画像記録材料の作製》

前記バック/下塗り層のついたPET支持体の下塗り層の上に、特願平10-2928 49号明細書の図1に開示されるスライドビート塗布方式を用いて、前記の画像形成層塗布液を塗布銀量1.5g/m²になるように塗布した。さらにその上に、前記下層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が1.31g/m²になるように画像形成層塗布液と共に同時重層塗布した。その後、その上に前記上層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が3.02g/m²になるように塗布し、熱現像画像記録材料を作製した。

塗布時の乾燥は、恒率過程、減率過程とも乾球温度70～75℃、露点8～25℃、液膜表面温度35～40℃の範囲で、水平乾燥ゾーン（塗布機の水平方向に対し支持体が1.5°～3°の角度）で行った。乾燥後の巻取りは、温度25±5℃、相対湿度45±10%の条件下で行われ、巻き姿はその後の加工形態（画像形成層面側外巻）に合わせ、画像形成層面側を外にした。なお、感材の包装内相対湿度は20～40%（25℃測定）で、得られた熱現像画像記録材料の画像形成側の膜面pHは5.0、バック平滑度は850秒であった。

【0 1 3 6】

《接着性評価》

サンプルを3.5cm×3.5cmに裁断し、25℃40%RHで16時間調湿した。調湿したサンプルを各4枚ずつ重ねて、その上下を同サイズのステンレス板で挟み、ズレが生じないようにテープで固定して10kgの荷重をかけた。50℃で24時間保管し、荷重を外し、室温に戻した後サンプルを1枚ずつ剥がして、画像形成面の接着の度合いを以下の5段階に分類した。実用上、3以上のレベルが必要で、4以上のレベルなら問題ない。

5 一番良く、接着痕がなく剥がす際に音もしないレベル

- 4 接着痕はないが剥がす音がわずかにするレベル
- 3 表面にわずかに接着痕が残るレベル
- 2 接着痕がサンプル面積の3割程度のレベル
- 1 接着痕が5割を超えるレベル

結果を表 1 に示す。両面の最外層に単量体の組成が75%以上共通なバインダーを使用した熱現像画像記録材料は接着性が実用的ではないが、共通の単量体の組成が75%未満のバインダーを使用した熱現像画像記録材料は良好な結果を示した。組成を変えることで接着は改善されることが明らかである。

なお、以下の表 1 ～ 4 において、MMA はメチルメタクリレート、St はスチレン、2EHA は 2-エチルヘキシルアクリレート、HEMA はヒドロキシエチルメタアクリレート、AA はアクリル酸、BA はアクリル酸ブチル、EA はアクリル酸エチル、MA はアクリル酸メチルを示す。

【0 1 3 7】

【表 1】

番号	ラテックス組成または商品名	塗布方法	接着評価
1-1 (比較例)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=58.9/8.6/25.4/5.1/2	A法	1
1-2 (本発明)	MMA/St/BA/HEMA/AA=58.9/8.6/25.4/5.1/2	A法	3
1-3 (本発明)	MMA/MA=43/57	A法	4
1-4 (本発明)	St/BA=64/36	A法	4
1-5 (本発明)	ケミパール S120 (三井石油化学 (株) 製)	A法	5
1-6 (本発明)	HYDRAN AP10 (大日本インキ化学 (株) 製)	A法	5
1-7 (本発明)	L502 (旭化成工業 (株) 製)	A法	4
1-8 (本発明)	CAB171-15S (イーストマンコダック製)	B法	5

【0 1 3 8】

(実施例 2) I/O値が異なる熱現像画像記録材料の作成及び評価

実施例 1 記載のバック第四層に使用しているバインダー (ラテックス) を表 2 に記載の通りに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で熱現像画像記録材料を得た。評価も、実施例 1 に記載の方法で行った。

結果を表 2 に示す。I/O値の比が 0.90 より大きく 1.10 未満である熱現像画像記録材料は、接着性が実用的でなかった。これに対して、I/O値がこの範囲を親水性または疎水性にはずれている熱現像画像記録材料は接着性が良好であった。

【0 1 3 9】

【表 2】

番号	ラテックス組成または商品名	I/O 値比	塗布方法	接着評価
2-1 (比較例)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=58.9/8.6/25.4/5.1/2	1.00	A 法	1
2-2 (本発明)	MMA/BA=73/27	0.89	A 法	3
2-3 (本発明)	MMA/EA=63/37	0.81	A 法	4
2-4 (本発明)	MMA/MA=43/57	0.72	A 法	5
2-5 (本発明)	St/BA=64/36	2.58	A 法	5
2-6 (本発明)	2EHA/MA=70/30	1.44	A 法	4

I/O 値比 = (画像形成面の最外層のバインダーの I/O 値) / (反対面の最外層のバインダーの I/O 値)

【0 1 4 0】

(実施例 3) 軟化点異なる熱現像画像記録材料の作成及び評価

実施例 1 記載のバック第四層に使用しているバインダー（ラテックス）を表 3 に記載の通りに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で熱現像画像記録材料を得た。評価も、実施例 1 に記載の方法で行った。

結果を表 3 に示す。バインダーの軟化点が 100℃ 以上である熱現像画像記録材料は、接着性が特に良好であった。また、軟化点がガラス転移温度より高いバインダーを使用すると特に効果が高いことが確認された。

【0 1 4 1】

【表 3】

番号	ラテックス組成または商品名	軟化点	Tg	塗布方法	接着評価
3-1(比較例)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=58.9/6.6/25.4/5.1/2	46	46	A法	1
3-2(本発明)	St=100	100	100	A法	3
3-3(本発明)	バイロン 200 (東洋紡(株)製)	163	67	B法	5
3-4(本発明)	バイロン 103 (東洋紡(株)製)	158	47	B法	5
3-5(本発明)	バイロン 300 (東洋紡(株)製)	123	7	B法	4
3-6(本発明)	バイロン 500 (東洋紡(株)製)	114	4	B法	4
3-7(本発明)	バイロン 200 を乳化分散した分散物	163	67	A法	5
3-8(本発明)	バイロン 300 を乳化分散した分散物	123	7	A法	4

軟化点とTgの単位は℃

St=100のサンプルはベンジルアルコールを造膜助剤として固形分に対して10%使用

【0142】

(実施例4) ピッカース硬度の異なるサンプルの作成及び評価

実施例1記載のバック第四層に使用しているバインダー(ラテックス)を表4に記載の通りに変更した以外は実施例1と同様の方法で熱現像画像記録材料を得た。評価も、実施例1に記載の方法で行った。

結果を表4に示す。ピッカース硬度の比が0.95より大きく1.05未満である熱現像画像記録材料は、接着性が実用的ではなかった。これに対して、ピッカース硬度の比が0.95以下、特に0.90以下である熱現像画像記録材料は、接着性が大幅に改善されていた。また、ピッカース硬度の比が1.05以上であっても接着性は改善されるが、0.95以下の時よりも改善効果は小さかった。

【0 1 4 3】

【表 4】

番号	ラテックス組成または商品名	硬度比	塗布方法	接着評価
4-1 (比較例)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=58.9/8.6/25.4/5.1/2	1.00	A法	1
4-2 (本発明)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=64.1/17.2/11.6/5.1/2	0.91	A法	3
4-3 (本発明)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=64.1/25.8/3.0/5.1/2	0.84	A法	4
4-4 (本発明)	MMA/St/HEMA/AA=64.1/28.8/5.1/2	0.78	A法	5
4-5 (本発明)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=48.9/8.6/35.4/5.1/2	1.06	A法	3
4-6 (本発明)	MMA/St/2EHA/HEMA/AA=38.9/8.6/45.4/5.1/2	1.13	A法	3

硬度比 = (画像形成面の最外層のバインダーの硬度) / (反対面の最外層のバインダーの硬度)

【0 1 4 4】

【発明の効果】

本発明の熱現像画像記録材料は、製品形態として保存したときに互いに接着しにくいという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

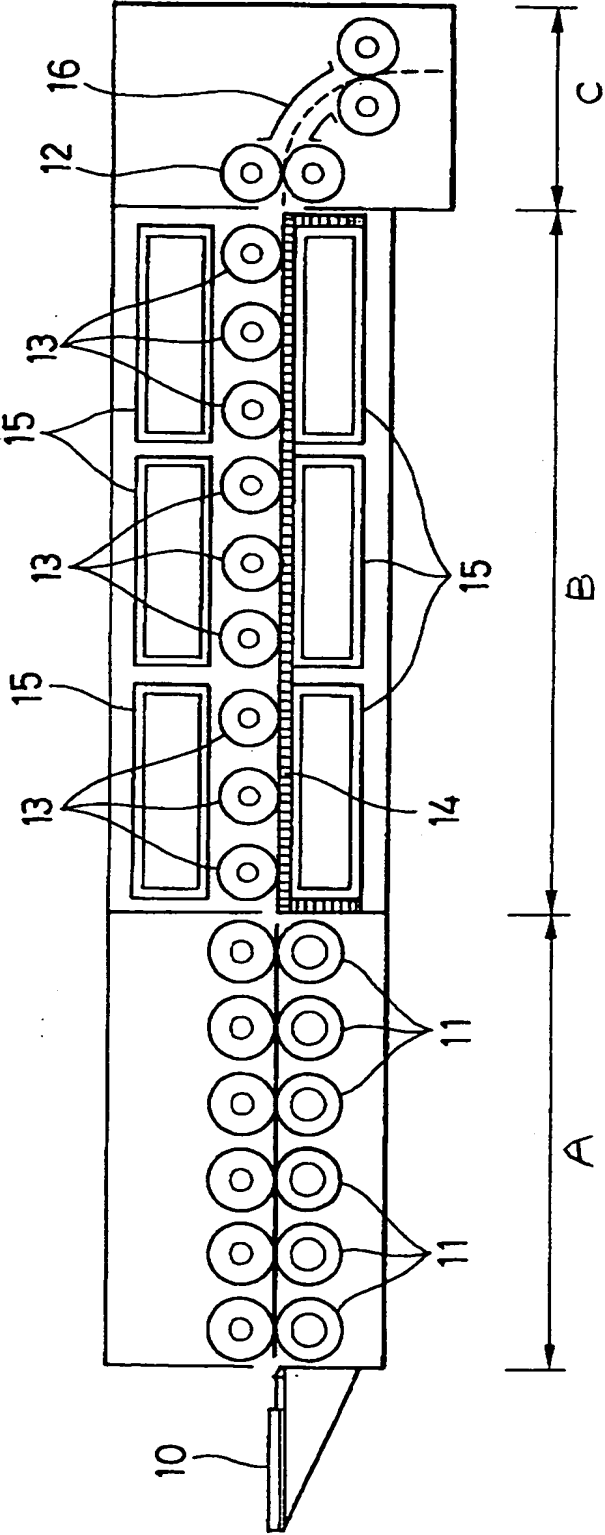
本発明の熱現像画像記録材料を熱現像するために用いる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 10 熱現像画像記録材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製品形態として保存したときに互いに接着しにくい熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上の片面にのみ画像形成層を有する熱現像画像記録材料において、前記片面の最外層に含まれるバインダーがその反対面の最外層に含まれるバインダーと異なることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社